

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-149575

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 4 B 35/66

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

N

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-326264

(22) 出願日 平成5年(1993)11月29日

(71) 出願人 000199821

川崎炉材株式会社

兵庫県赤穂市中広字東沖1576番地の2

(72) 発明者 森 淳一郎

兵庫県赤穂市中広字東沖1576番地の2 川

崎炉材株式会社内

(72) 発明者 衛藤 昭二

兵庫県赤穂市中広字東沖1576番地の2 川

崎炉材株式会社内

(74) 代理人 弁理士 西澤 均

(54) 【発明の名称】 流し込み不定形耐火物

(57) 【要約】

【目的】 ゲル化時間を制御することが可能で、現地施工における作業性に優れ、かつ、均一性に優れた施工体を形成することが可能な流し込み不定形耐火物を得る。

【構成】 耐火組成物100重量部に対し、シリカゾル、アミンシリケート、エチルシリケートなどのケイ酸質化学結合材をSiO<sub>2</sub>に換算して0.05～5.0重量部と、ポリアクリル酸及び／又はその塩0.001～1.0重量部とを配合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐火組成物100重量部に対し、シリカゾル、アミンシリケート、エチルシリケートなどのケイ酸質化学結合材をSiO<sub>2</sub>に換算して0.05～5.0重量部と、ポリアクリル酸及び／又はその塩0.001～1.0重量部とを添加したことを特徴とする流し込み不定形耐火物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、不定形耐火物に関し、特に溶融金属容器の内張りを使用するのに適した流し込み不定形耐火物に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、高級鋼への要求が高まるにつれて、その製造工程での、溶鋼の溶融金属容器における滞留時間の延長や高温出鋼などが不可欠になっており、溶融金属容器（溶鋼鍋）の操業条件はますます苛酷になる傾向がある。

【0003】また、耐火物ライニングの施工に関して、れんが施工を行う熟練工の不足にともない、施工時の負担を軽減することができるように、省力化が求められている。

【0004】そして、このような状況下において、施工の省力化を図る目的で、耐火物ライニングに流し込み施工を適用するための努力がなされている。

【0005】ところで、流し込み施工においては、施工体の亀裂や剥離が問題になる場合がある。そして、この施工体の亀裂や剥離を抑制するために、シリカゾルなどのケイ酸質化学結合材を使用した不定形耐火物（流し込み不定形耐火物）が提案されている（特公平4-20870号）。この流し込み耐火物は、主としてアルミナセメントを強度発現のために多く使用したものに比べて、中間温度域（約900℃前後）で処理した後の強度が大きく、使用時の背面側の劣化にともなう亀裂や剥離が少なく、耐用性が高いという特徴を有している。

【0006】しかし、この流し込み耐火物は、pHの変動によって容易にゲル化するシリカゾルなどのケイ酸質化学結合材を使用しているため、温度の変化による耐火組成物からのイオンの溶出量の変化や、耐火物原料のばらつきによるイオンの溶出量の増減などに起因するpHの変動によりゲル化時間（硬化時間）が変動する。

【0007】そのため、施工時のゲル化時間（硬化時間）を制御することが非常に困難で、現地施工を行う際の施工作業に支障をきたすという問題点があり、さらに、ゲル化時間（硬化時間）が大きく変動することに起因して施工体の不均一化を招くという問題点がある。

【0008】この発明は、上記問題点を解決するものであり、シリカゾルなどのケイ酸質化学結合材を使用しているにもかかわらず、ゲル化時間（硬化時間）を制御す

ることが可能で、現地施工における作業性に優れ、かつ、均一な施工体を得ることが可能な流し込み不定形耐火物を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、発明者等は、耐火組成物からのイオンの溶出に起因するpHの変動によるゲル化時間（硬化時間）の変動を抑制する見地から、緩衝作用のある溶液系に着目し、種々の酸とその塩との組み合わせについて調査、検討を行い、ポリアクリル酸とその塩とを単独で、または、組み合わせて使用することにより、耐火組成物からのイオンの溶出に起因するpHの変動によるゲル化時間（硬化時間）の変動を効果的に抑制できることを知った。さらに、ポリアクリル酸及びその塩を、単独で、または、組み合わせて使用した場合には、微粉体の分散を促進し、流動性を改良する効果が得られることを知った。

【0010】発明者等は、これらの知見に基づいてさらに実験、検討を行い、この発明を完成した。

【0011】すなわち、この発明の流し込み不定形耐火物は、耐火組成物100重量部に対し、シリカゾル、アミンシリケート、エチルシリケートなどのケイ酸質化学結合材をSiO<sub>2</sub>に換算して0.05～5.0重量部と、ポリアクリル酸及び／又はその塩0.001～1.0重量部とを添加したことを特徴とする。

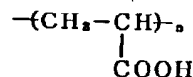
【0012】この発明の流し込み不定形耐火物において、ケイ酸質化学結合材としては、シリカ系コロイド溶液またはそれを乾燥粉末化したものを使用する。具体的には、シリカゾル、アミンシリケート、エチルシリケートなどが挙げられるが、さらにその他の物質を用いることも可能である。

【0013】そして、ケイ酸質化学結合材は、シリカ系コロイド溶液またはそれを乾燥粉末化したもののいずれを使用する場合にも、耐火組成物100重量部に対し、SiO<sub>2</sub>に換算して0.05～5.0重量部の範囲で添加することが必要である。これは、ケイ酸質化学結合材の添加量が0.05重量部未満の場合、十分な強度を得ることができず、また、5.0重量部を越えた場合、過焼結を起こし、施工体の亀裂や剥離の原因になるため好ましくないことによる。

【0014】次に、この発明の流し込み不定形耐火物に添加するポリアクリル酸及びその塩について説明する。ポリアクリル酸は、化1に示すような構造を有する物質であり、この発明の流し込み不定形耐火物においては、分子量が10000以下のものを用いることが好ましい。

## 【0015】

## 【化1】



【0016】また、ポリアクリル酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などの種々の塩を使用することができる。

【0017】そして、これらのポリアクリル酸及びその塩は、単独で、あるいは組み合わせて、耐火物100重量部に対し、0.001~1.0重量部の範囲で添加することが望ましい。これは、ポリアクリル酸及び/又はその塩の添加量が0.001重量部未満の場合、緩衝作用が不十分で、pHの変動によるシリカゾルなどのケイ酸質化学結合材のゲル化時間（硬化時間）を制御できず、また、1.0重量部を越えた場合、施工体の気孔率が大きくなり、耐食性が低下して好ましくないことになる。

【0018】また、この発明の流し込み不定形耐火物においては、用いることが可能な耐火組成物に特別の制約はなく、酸化物、非酸化物を問わず、種々の耐火組成物\*

\*を用いることが可能である。これは、使用される各耐火組成物からのイオンの溶出量に応じて、この発明の範囲内でポリアクリル酸及び/又はその塩の添加量を調整することにより、シリカゾルなどのケイ酸質化学結合材のゲル化時間（硬化時間）を調整できることによる。

【0019】

【実施例】以下に、この発明の実施例を比較例とともに示して、その特徴とするところをさらに詳しく説明する。

10 【0020】表1に示すような割合になるように、耐火組成物、ケイ酸質化学結合材（この実施例ではシリカゾル）、ポリアクリル酸及びポリアクリル酸の塩を配合して、この発明の実施例にかかる流し込み不定形耐火物を調製した。

【0021】

【表1】

原 料 構 成 部 分	成 分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
	珪砂	31	31	31	31	31	31
	ジルコン	65	65	65	65	65	65
	シリカフラワー	2	2	2	2	2	2
	アルミナセメント	2	2	2	2	2	2
	シリカゾル(固形SiO <sub>2</sub> )	+0.5	+0.5	+0.5	+0.5	+0.5	+0.5
	ポリアクリル酸	+0.03	+0.03	+0.03	+0.03	+0.03	+0.03
	ポリアクリル酸ナトリウム	+0.05	+0.05	+0.05	+0.05	+0.05	+0.05
	HCl (1規定溶液)	+0.1	+0.5	+1	—	—	—
	NaOH (1規定溶液)	—	—	—	+0.1	+0.5	+1
	ゲル化時間 (硬化時間) (Hr)	3	2.5	2.5	3	2.5	2.5

【0022】また、比較のため、表2に示すような割合になるように、耐火組成物、ケイ酸質化学結合材（シリカゾル）を配合して、ポリアクリル酸及びポリアクリル酸の塩を含まない流し込み不定形耐火物（比較例）を調製

※製した。

【0023】

【表2】

5		6					
原 料 構 成 ・ 重 量 部	成 分	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
	珪砂	31	31	31	31	31	31
	ジルコン	65	65	65	65	65	65
	シリカフラワー	2	2	2	2	2	2
	アルミナセメント	2	2	2	2	2	2
	珪酸ナトリウム(固形SiO <sub>2</sub> )	+0.5	+0.5	+0.5	+0.5	+0.5	+0.5
	ポリアクリル酸	—	—	—	—	—	—
	ポリアクリル酸ナトリウム	—	—	—	—	—	—
	HCl (1 規定溶液)	+0.1	+0.5	+1	—	—	—
	NaOH (1 規定溶液)	—	—	—	+0.1	+0.5	+1
ゲル化時間 (硬化時間) (Hr)		1	0.1	瞬時	1	0.1	瞬時

【0024】そして、これら表1及び2の実施例及び比較例の流し込み不定形耐火物について、所定の条件下にそのゲル化時間(硬化時間)を調べた。

【0025】なお、実施例1～3及び比較例1～3においては、pHを酸性側に変動させたときのゲル化時間(硬化時間)の挙動を調べるために、塩酸の1規定溶液を添加している。

【0026】また、実施例4～6及び比較例4～6においては、pHをアルカリ性側に変動させたときのゲル化時間(硬化時間)の挙動を調べるために、水酸化ナトリウムの1規定溶液を添加している。

【0027】上記の各条件下における実施例及び比較例の耐火物について測定したゲル化時間(硬化時間)を表1及び表2に示す。

【0028】表1より、実施例1～6の試料においては、酸性溶液、アルカリ性溶液の添加にかかわらずゲル化時間(硬化時間)がほぼ一定であり、pHの変動の影響をほとんど受けていないことがわかる。

【0029】これに対し、比較例1～6の試料においては、酸性溶液及びアルカリ溶液の添加量が増えるにともなって著しくゲル化時間(硬化時間)が短くなっており、pHの変動の影響を受けていることがわかる。

【0030】このように、実施例の耐火物については、ゲル化時間(硬化時間)がpHの変動にほとんど影響を受けていないが、これは、温度の変化にともなうイオン溶出量の変化や、耐火物原料のばらつきによるイオン溶出量の増減の影響を受けにくいことを意味している。なお、表1には特に示していないが、温度を変化させた場合や、耐火物原料のばらつきを許容した場合にも、ゲル\*

\*化時間(硬化時間)がほぼ一定であることが確認されている。

20 【0031】なお、上記実施例では、ポリアクリル酸及びそのナトリウム塩の両方を添加した場合について説明したが、いずれか一方のみを添加することによっても同様の効果を得ることが可能である。

【0032】なお、この発明の流し込み不定形耐火物は、上記実施例に限定されるものではなく、ケイ酸質化学結合材の種類や添加量、ポリアクリル酸及び/又はポリアクリル酸ナトリウムの添加量などに関し、発明の要旨の範囲内において種々の変化を与えることが可能である。

【0033】

【発明の効果】上述のように、この発明の流し込み不定形耐火物は、耐火組成物100重量部に対し、ケイ酸質化学結合材をSiO<sub>2</sub>に換算して0.05～5.0重量部と、ポリアクリル酸及び/又はその塩0.001～1.0重量部とを添加しており、ケイ酸質化学結合材の添加により施工体の亀裂や剥離を抑制できるようになるとともに、ポリアクリル酸及び/又はその塩の添加により、温度変化にともなうイオン溶出量の変化や耐火物原料のばらつきにともなうイオン溶出量の増減などに起因するケイ酸質化学結合材のゲル化時間(硬化時間)の変動を抑制することができるようになる。

【0034】したがって、硬化時間を制御して望ましい可使時間を確保し、施工時の作業性を向上させることが可能になるとともに、均一性に優れ、亀裂や剥離の少ない良好な施工体を得ることが可能になる。

[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)☐ [Generate Collection](#)      [Print](#)

L3: Entry 4 of 30

File: DWPI

Jun 13, 1995

DERWENT-ACC-NO: 1995-243561

DERWENT-WEEK: 199532

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Casting speciality refractory, to line molten metal container - obtd. by adding silica chemical binding material e.g. silica sol., amine silicate and ethyl silicate

PATENT-ASSIGNEE: KAWASAKI ROZAI KK (KAWZ)

PRIORITY-DATA: 1993JP-0326264 (November 29, 1993)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 07149575 A</a>	June 13, 1995		004	C04B035/66

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 07149575A	November 29, 1993	1993JP-0326264	

INT-CL (IPC): C04 B 35/66

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07149575A

## BASIC-ABSTRACT:

Casting specialty refractory is made by adding a silica chemical binding material e.g. a silica sol., amine silicate, and ethyl-silicate having 0.05 - 5.0 pts. wt. in silica equivalent, and 0.01-1.0 pts. wt. of a polyacrylic acid or its salt or both, to 100 pts. wt. of the refractory compsn.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07149575A

## EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A81 L02 M22

CPI-CODES: A04-F04B; A12-W12G; L02-E05; M22-G03G2;

[Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Especially this invention relates to the casting unshaped refractories suitable for using it for lining of a melting metal vessel about unshaped refractories.

[0002]

[Description of the Prior Art] Extension, elevated-temperature tapping, etc. of the residence time in the melting metal vessel of molten steel in the production process are indispensable, and the operating condition of a melting metal vessel (molten steel pan) tends to become still crueller as the demand to high-class steel increases in recent years.

[0003] Moreover, about construction of refractories lining, in connection with lack of the skilled craftsman who performs brick construction, laborsaving is called for so that the burden at the time of construction can be mitigated.

[0004] And the efforts for for slushing into refractories lining and applying construction in order to attain laborsaving of construction under such a situation are made.

[0005] By the way, in casting construction, a crack and exfoliation of a construction object may become a problem. And in order to control a crack and exfoliation of this construction object, the unshaped refractories (casting unshaped refractories) which used nature chemical bond material of a silicic acid, such as a silica sol, are proposed (JP,4-20870,B). These casting refractories have the large reinforcement after mainly processing alumina cement in an intermediate-temperature region (before or after about 900 degrees C) compared with what was used, and there are little the crack and exfoliation accompanying degradation by the side of the tooth back at the time of use, and they have the description that durability is high.

[0006] However, since nature chemical bond material of a silicic acid, such as a silica sol easily gelled by fluctuation of pH, is being used for these casting refractories, the gelation time (setting time) is changed by fluctuation of pH resulting from change of the elution volume of the ion from the fireproof constituent by change of temperature, the change in the elution volume of the ion by dispersion in a refractories raw material, etc.

[0007] Therefore, it is very difficult to control the gelation time at the time of construction (setting time), and the trouble of causing trouble is in the construction at the time of performing local construction, and there is a trouble of originating in changing the gelation time (setting time) sharply further, and causing ununiformity-ization of a construction object.

[0008] This invention aims at offering the casting unshaped refractories [ it is possible to control the gelation time (setting time), and ] which it excels in the workability in local construction, and can acquire a uniform construction object in spite of solving the above-mentioned trouble and using nature chemical bond material of a silicic acid, such as a silica sol.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, an artificer etc. from the standpoint which controls fluctuation of the gelation time (setting time) by fluctuation of pH

resulting from the elution of the ion from a fireproof constituent. Paying attention to a solution system with buffer action, investigation and examination are performed about the combination of various acids and the salt of those. Polyacrylic acid and its salt independently. Or it knew that fluctuation of the gelation time (setting time) by fluctuation of pH resulting from the elution of the ion from a fireproof constituent could be controlled effectively by combining and using it. Furthermore, when polyacrylic acid and its salt were used being independent or having combined them, distribution of pulverized coal was promoted and it knew that the effectiveness of improving a fluidity would be acquired.

[0010] The artificer etc. performed experiment and examination further based on these knowledge, and completed this invention.

[0011] That is, the casting unshaped refractories of this invention are characterized by having converted nature chemical bond material of a silicic acid, such as a silica sol, amine silicate, and ethyl silicate, into SiO<sub>2</sub>, and adding the 0.05 - 5.0 weight section, and polyacrylic acid and/or its salt 0.001 - the 1.0 weight sections to the fireproof constituent 100 weight section.

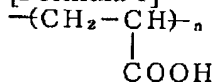
[0012] In the casting unshaped refractories of this invention, what carried out desiccation disintegration of the silica system colloidal solution or it is used as nature chemical bond material of a silicic acid. Although a silica sol, amine silicate, ethyl silicate, etc. are mentioned, specifically, it is also possible to use other matter further.

[0013] and the thing to which the nature chemical bond material of a silicic acid carried out desiccation disintegration of the silica system colloidal solution or it -- also when using any, it is required to convert into SiO<sub>2</sub> and to add in the range of the 0.05 - 5.0 weight section to the fireproof constituent 100 weight section. When sufficient reinforcement cannot be obtained when the addition of the nature chemical bond material of a silicic acid is under the 0.05 weight section, and the 5.0 weight sections are exceeded, since it becomes the crack of a lifting and a construction object, and the cause of exfoliation, this depends fault sintering on it not being desirable.

[0014] Next, the polyacrylic acid added to the casting unshaped refractories of this invention and its salt are explained. Polyacrylic acid is matter which has structure as shown in \*\* 1, and it is desirable in the casting unshaped refractories of this invention that molecular weight uses 10000 or less thing.

[0015]

[Formula 1]



[0016] Moreover, as a salt of polyacrylic acid, various salts, such as sodium salt, potassium salt, and ammonium salt, can be used.

[0017] And as for these polyacrylic acid and its salt, it is desirable to be independent, or to combine and to add in the range of the 0.001 - 1.0 weight section to the refractories 100 weight section. When buffer action is inadequate, the gelation time (setting time) of nature chemical bond material of a silicic acid, such as a silica sol by fluctuation of pH, cannot be controlled, when the addition of polyacrylic acid and/or its salt is under the 0.001 weight section, and the 1.0 weight sections are exceeded, the porosity of a construction object becomes large, and corrosion resistance falls and depends this on it not being desirable.

[0018] Moreover, in the casting unshaped refractories of this invention, it is possible for there to be no constraint special to the fireproof constituent which can be used, and not to ask an oxide and a non-oxide, but to use various fireproof constituents. This is because the gelation time (setting time) of nature chemical bond material of a silicic acid, such as a silica sol, can be adjusted according to the elution volume of the ion from each fireproof constituent used by adjusting the addition of polyacrylic acid and/or its salt within the limits of this invention.

[0019]

[Example] Below, the example of this invention is shown with the example of a comparison, and the place by which it is characterized [ that ] is explained to it in more detail.

[0020] The salt of a fireproof constituent, the nature chemical bond material of a silicic acid (this

example silica sol), polyacrylic acid, and polyacrylic acid was blended, and the casting unshaped refractories concerning the example of this invention were prepared so that it might become a rate as shown in Table 1.

[0021]

[Table 1]

原 料 構 成 ・ 重 量 部	成 分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
	珪砂	31	31	31	31	31	31
	ジルコン	65	65	65	65	65	65
	シリカフラワー	2	2	2	2	2	2
	アルミナセメント	2	2	2	2	2	2
	シカゲル(固形SiO <sub>2</sub> )	+0.5	+0.5	+0.5	+0.5	+0.5	+0.5
	ポリアクリル酸	+0.03	+0.03	+0.03	+0.03	+0.03	+0.03
	ポリアクリル酸ナトリウム	+0.05	+0.05	+0.05	+0.05	+0.05	+0.05
	HCl (1 規定溶液)	+0.1	+0.5	+1	—	—	—
	NaOH (1 規定溶液)	—	—	—	+0.1	+0.5	+1
ゲル化時間 (硬化時間) (H r)		3	2.5	2.5	3	2.5	2.5

[0022] Moreover, for the comparison, a fireproof constituent and the nature chemical bond material of a silicic acid (silica sol) were blended, and the casting unshaped refractories (example of a comparison) which do not contain the salt of polyacrylic acid and polyacrylic acid were prepared so that it might become a rate as shown in Table 2.

[0023]

[Table 2]

原 料 構 成 ・ 重 量 部	成 分	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
	珪砂	31	31	31	31	31	31
	ジルコン	65	65	65	65	65	65
	シリカフラワー	2	2	2	2	2	2
	アルミナセメント	2	2	2	2	2	2
	シカゲル(固形SiO <sub>2</sub> )	+0.5	+0.5	+0.5	+0.5	+0.5	+0.5
	ポリアクリル酸	—	—	—	—	—	—
	ポリアクリル酸ナトリウム	—	—	—	—	—	—
	HCl (1 規定溶液)	+0.1	+0.5	+1	—	—	—
	NaOH (1 規定溶液)	—	—	—	+0.1	+0.5	+1
ゲル化時間 (硬化時間) (H r)		1	0.1	瞬時	1	0.1	瞬時

[0024] And the gelation time (setting time) was investigated under the predetermined condition about



the casting unshaped refractories of the example of these tables 1 and 2, and the example of a comparison.

[0025] In addition, in examples 1-3 and the examples 1-3 of a comparison, in order to investigate the behavior of the gelation time (setting time) when fluctuating pH to an acidity side, 1 convention solution of a hydrochloric acid is added.

[0026] Moreover, in examples 4-6 and the examples 4-6 of a comparison, in order to investigate the behavior of the gelation time (setting time) when fluctuating pH to an alkalinity side, 1 convention solution of a sodium hydroxide is added.

[0027] The gelation time (setting time) measured about the refractories of the example under the above-mentioned monograph affair and the example of a comparison is shown in Table 1 and 2.

[0028] In the sample of examples 1-6, the gelation time (setting time) is almost fixed irrespective of addition of an acidic solution and an alkaline solution, and Table 1 shows not being influenced [ most ] by pH of fluctuation.

[0029] On the other hand, in the sample of the examples 1-6 of a comparison, it turns out that the addition of an acidic solution and an alkali solution follows on increasing, the gelation time (setting time) is short remarkably, and it is influenced by pH of fluctuation.

[0030] Thus, although the gelation time (setting time) has hardly received effect in fluctuation of pH about the refractories of an example, this means change of the ion elution volume accompanying change of temperature, and that it is hard to be influenced of increase and decrease by the ion elution volume by dispersion in a refractories raw material. In addition, although not shown especially in the table 1, when temperature was changed, or also when dispersion in a refractories raw material is permitted, it is checked that the gelation time (setting time) is almost fixed.

[0031] In addition, although the above-mentioned example explained the case where both polyacrylic acid and its sodium salt were added, it is possible also by adding only either to acquire the same effectiveness.

[0032] In addition, it is not limited to the above-mentioned example and the casting unshaped refractories of this invention can give various change within the limits of the summary of invention about the class of nature chemical bond material of a silicic acid, the addition of an addition, polyacrylic acid, and/or sodium polyacrylate, etc.

[0033]

[Effect of the Invention] As mentioned above, to the fireproof constituent 100 weight section, the casting unshaped refractories of this invention converted the nature chemical bond material of a silicic acid into  $\text{SiO}_2$ , and have added the 0.05 - 5.0 weight section, and polyacrylic acid and/or its salt 0.001 - the 1.0 weight sections. While being able to control a crack and exfoliation of a construction object by addition of the nature chemical bond material of a silicic acid, fluctuation of the gelation time (setting time) of the nature chemical bond material of a silicic acid resulting from change of the ion elution volume accompanying a temperature change, the change in the ion elution volume accompanying dispersion in a refractories raw material, etc. can be controlled by addition of polyacrylic acid and/or its salt.

[0034] Therefore, the setting time is controlled and desirable working life is secured, while becoming possible to raise the workability at the time of construction, it excels in homogeneity, and it becomes possible to acquire little good construction object of a crack or exfoliation.

---

[Translation done.]